

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-166279  
 (43) Date of publication of application : 11.06.2002

(51) Int. CI.

 C02F 1/46  
 B01D 53/22  
 C02F 1/32  
 C02F 1/70  
 C02F 1/78  
 C25B 1/13

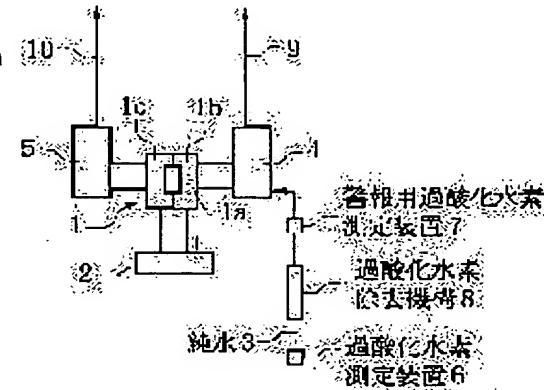
 (21) Application number : 2000-366840  
 (22) Date of filing : 01.12.2000

 (71) Applicant : CORE TECHNOLOGY:KK  
 (72) Inventor : SAWAMOTO ISAO

**(54) METHOD AND DEVICE FOR GENERATING GAS BY ELECTROLYSIS**
**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make it possible to always obtain generating ozone gas at a stable concentration and keep it at a high concentration.

**SOLUTION:** The ozone gas obtained by feeding pure water 3 to an ozone- and hydrogen-gas generating part 1 through a hydrogen peroxide-removing mechanism 8 is always stable at a high concentration.



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the electrolysis generation-of-gas method and electrolysis gas generator which carry out ozone generating to stability more at details, and generate high-concentration ozone gas more about the electrolysis generation-of-gas method and electrolysis gas generator which generate ozone gas by electrolyzing.

[0002]

[Description of the Prior Art] By electrolyzing water, the device which generates ozone gas is old and is performed from ancient times in 100 or more. Although it was the solution electrolytic decomposition process which electrolyzes the liquid containing the anion of high electronegativity in ancient times, and generates ozone, it takes to development of a solid polymer electrolyte in recent years, and the ozone generator by the water electrolysis using a solid polymer electrolyte came to be manufactured and marketed.

[0003] Perfluorocarbon sulfonic acid system cation exchange membrane was used as the solid electrolyte, and the water electrolysis of the so-called zero gap method which stuck an anode plate and cathode on the both sides was easy structure, easy handling, and since there is [ except ozone gas ] corrosive [ no ], it came to occupy most water electrolysis method ozone generating in recent years.

[0004] Ozone gas concentration is mixed gas of ozone and oxygen which others are oxygen gas containing saturated steam, and hardly contains an impurity just over or below 20%.

[0005] Therefore, the field of sterilization, and recently, use of ozone has spread also in the field of washing of a semiconductor. Although there was a defect to which power consumption becomes large somewhat compared with the silent discharge method which generates ozone by using oxygen as a raw material and applying the RF high voltage, since ozone gas concentration was high, the solubility to ultrapure water was high, and there was an advantage which can manufacture the high-concentration ozone by the high grade easily.

[0006] However, the more the density of a semiconductor becomes high, detailed-ization is required and, the more the accuracy of washing has been required especially in recent years.

[0007] Moreover, the water quality of ultrapure water also improves with detailed-ization, and the super-ultrapure water which does not contain metal or the organic substance at all has come to be generated and used.

[0008] In ozone generating by electrolysis, when the water quality of the pure water which is a raw material changes, the ozone generation of gas was affected, electrolytic voltage changes or ozone gas concentration has been changed until now also.

[0009] Since especially fluctuation of ozone gas concentration causes the instability of washing and causes poor washing, the stability of ozone gas concentration is demanded strongly.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the trouble of the above-mentioned Prior art, and aims at offering the electrolysis generation-of-gas method and electrolysis gas generator for obtaining always stable high concentration ozone continuously over a long period of time.

[0011]

[Means for Solving the Problem] An electrolysis generation-of-gas method of this invention by making both sides of ion exchange membrane carry out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing this ion exchange membrane into them as a solid electrolyte In an electrolysis generation-of-gas method of manufacturing ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and manufacturing hydrogen gas from a cathode side again, after removing a hydrogen peroxide which remains from pure water supplied to an anode plate side, it is characterized by supplying said pure water.

[0012] The electrolysis gas generator of this invention is characterized by to have the structure which supplies said pure water, after removing a hydrogen peroxide which remains from pure water supplied to an anode plate side in the electrolysis gas generator which manufactures ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and

manufactures hydrogen gas from a cathode side again by making both sides of ion exchange membrane carry out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing this ion exchange membrane into them as a solid electrolyte.

[0013] Hereafter, this invention is explained to details.

[0014] For example, when 18.25-M omega super-ultrapure water which does not contain metal or the organic substance at all was supplied and electrolyzed into an electrolysis gas generator which manufactures ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and manufactures hydrogen gas from a cathode side again by making the both sides carry out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing ion exchange membrane into them as a solid electrolyte, generating effectiveness of ozone gas was generated only 10%.

[0015] This invention by making those both sides carry out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing ion exchange membrane into them as a solid electrolyte Ozone gas and oxygen gas from an anode plate side moreover, after removing a hydrogen peroxide which remains to pure water supplied to an anode plate side in an electrolysis gas generator which manufactures hydrogen gas from a cathode side By having structure which supplies said pure water, fluctuation of generating ozone gas concentration was suppressed and stable ozone generating was attained.

[0016] Next, conditions of details about an electrolysis gas generator concerning this invention are explained.

[0017] Although vapor-liquid gas separation which divides water and generation gas of a raw material into an anode plate side is required of the electrolysis generation of gas which manufactures ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and manufactures hydrogen gas from a cathode side again, ozone gas concentration is determined by ozone level of water under this vapor-liquid gas separation. Origin of this water was supplied pure water, and although ozone gas concentration is influenced with metal and an impurity in this pure water, it was not an overstatement.

[0018] Pure water means what was made into purity of 1 M omega or more by removing metal contamination in it here to specific resistance of the usual tap water being 1 / 100 - 1/200 M omega.

[0019] In an electrolysis gas generator, pure water in an installation site is used as pure water of a raw material. Since this pure water is not generated for ozone generating but it is generated for washing, that specification is the specification for satisfying washing.

[0020] In washing without the necessity of removing metal and the organic substance so much, water quality of pure water is not so good. In especially such a case, it is common that processing is not performed at all to the organic substance.

[0021] When such pure water is supplied to an anode plate side, with the organic substance in pure water, ozone is consumed and ozone gas concentration does not rise.

[0022] Like again on the other hand especially the latest semiconductor manufacture, detailed-ization of a semiconductor progresses, water quality of pure water also improves according to it, and super-ultrapure water which does not contain metal or the organic substance at all is generated and used increasingly.

[0023] In such a case of super-ultrapure water, it processes and circulates through a lot of pure water as a method for generally completely losing the organic substance, and a system which uses little ultrapure water from there is taken in many cases.

[0024] Generally UV disinfection is used for such processing, and UV disinfection processing of the ultrapure water will be carried out repeatedly inevitably. By carrying out UV disinfection processing, a hydrogen peroxide will remain in ultrapure water.

[0025] When such ultrapure water is supplied to an anode plate side, with a residual hydrogen peroxide in ultrapure water, ozone will be consumed and ozone gas concentration will not rise.

[0026] Thus, in old electrolysis ozone generating, ozone generating in electrolysis will be delicately influenced by components other than metal contamination in pure water.

[0027] In this invention, simply, as a method for generating stable, moreover more high-concentration ozone gas, it has a device in which a residual hydrogen peroxide contained in pure water supplied to an anode plate side is removed, and after removing this hydrogen peroxide, an anode plate side is supplied.

[0028] In pure water containing a hydrogen peroxide, an ozone level falls [ a residual hydrogen peroxide of a minute amount ] by the catalysis very much. It is for a reaction ( $H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2O_2$ ) of a hydrogen peroxide and ozone being very slow and a hydrogen peroxide to act as a catalyst of spontaneous decomposition of ozone, when very few compared with ozone. Therefore, ozone generated by an anode plate side being supplied in an anode plate after removing a residual hydrogen peroxide in pure water completely is not consumed with a hydrogen peroxide in pure water.

[0029] Although there is a method of removing a hydrogen peroxide from pure water supplied to an anode plate side without limit, ozone gas can be made to contact before supply as the one method. As for ozone gas which

contacts, it is desirable to use ozone gas before thinking economically, being used once and processed, and the so-called \*\* ozone gas by generated ozone gas, although it is good. Moreover, there is also until the ozone capacity says that it is more than the amount that oxidizes a hydrogen peroxide, but since ozone decomposes by catalysis of a hydrogen peroxide, it is desirable to supply an amount of 10 times or more of calculated value, and to hold sufficient contact time. [ no ]

[0030] Furthermore, although there are various methods among contact methods with ozone gas which contacts before pure water supplied to an anode plate side, and supply How to mix ozone gas to pure stream underwater by ejector or static mixer generally, How to carry out aeration of the ozone gas from a diffusion plate, and to make ozone gas melt into pure water, a method of introducing pure water into one side, introducing ozone gas into another side with a film, and making ozone gas melt into pure water through a film, etc. can be considered.

[0031] Since contamination intermingled in ozone gas by minding a film does not pollute supply pure water, a contact method by film is the most desirable.

[0032] Moreover, ozone capacity and contact time which contact coincidence before pure water supplied to an anode plate side and supply may determine ozone capacity and contact time automatically, after measuring and computing the amount of hydrogen peroxides.

[0033] In addition, there are various methods among removal methods of said residual hydrogen peroxide. Generally how to irradiate ultraviolet rays at pure water, how resin removes a hydrogen peroxide through pure water to reduction resin can be considered, and these can also be compounded and used.

[0034] Moreover, an exposure of ultraviolet rays which irradiate similarly pure water supplied to an anode plate side may determine an exposure of ultraviolet rays automatically, after measuring and computing the amount of hydrogen peroxides in pure water.

[0035] Furthermore, after processing a residual hydrogen peroxide in pure water, the firm measurement of the amount of hydrogen peroxides in pure water supplied to an anode plate side is carried out, an alarm may be sent or the generation of gas may be controlled.

[0036] This is because a fall of internal ozone water concentration, as a result reduction of ozone gas concentration may be brought about with a hydrogen peroxide with which it was accumulated in an anode plate side of the generation-of-gas section with time amount, it condensed, hydrogen-peroxide concentration became high, and a small amount of residual hydrogen peroxide also became high. Therefore, as for a hydrogen peroxide, to pure water supplied to an anode plate side, it is desirable to make it not contained at all.

[0037] Furthermore, an amount of pure water by which supply use is carried out to ozone gas 1g generated by such electrolysis of a device in which a hydrogen peroxide in pure water is removed with about 50 cc since it is a minute amount very much is also good in a small space.

[0038]

[Embodiment of the Invention] Next, based on an accompanying drawing, an example of the gestalt of the operation concerning this invention is shown.

[0039] Drawing 1 is the conceptual diagram of a common electrolysis gas generator, and drawing 2 is the conceptual diagram by which the device in which a residual hydrogen peroxide was removed was included in supply pure water with the electrolysis gas generator concerning the gestalt of implementation of this invention.

[0040] In drawing 1 , by having ion-exchange-membrane 1a, making the both sides of this ion-exchange-membrane 1a carry out adhesion arrangement of porous anode plate material 1b and the cathode material 1c, respectively, and electrolyzing this ion-exchange-membrane 1a into them as a solid electrolyte, ozone gas and oxygen gas are manufactured from an anode plate side, and hydrogen gas is manufactured from a cathode side again in the generating section 1 of the ozone gas of an electrolysis gas generator, and hydrogen gas.

[0041] Pure water 3 is supplied to the generating section 1 of ozone gas and hydrogen gas. Moreover, the power supply 2 is connected to the generating section 1, and gas generates according to the current from a power supply 2.

[0042] the each gas separation sections 4 and 5 separate the ozone and hydrogen gas which were generated -- having -- ozone gas -- a conduit 9 and hydrogen gas -- it is respectively led to a conduit 10.

[0043] In drawing 2 , pure water 3 is supplied to the generating section 1 of the ozone gas of an electrolysis gas generator, and hydrogen gas via the hydrogen-peroxide removal device 8. Moreover, the power supply 2 is connected to the generating section 1 of ozone gas and hydrogen gas, and gas generates according to the current from a power supply 2.

[0044] The hydrogen-peroxide measuring device 6 currently installed in the supply path of pure water 3 is installed in the upstream of the hydrogen-peroxide removal device 8, and the hydrogen-peroxide measuring device 7 for alarms is installed also in the downstream of the hydrogen-peroxide removal device 8. the each gas separation sections 4 and 5 separate the ozone and hydrogen gas which were generated like drawing 1 -- having -- ozone gas -- a conduit 9 and hydrogen gas -- it is respectively led to a conduit 10.

Although [Example], next the example of this invention are indicated, this example does not limit this invention. (Example 1) the pure water supplied to an anode plate room using the super-ultrapure water which was made to arrange porous anode plate material and cathode material on the both sides, respectively, and 1 ppm of residual hydrogen peroxides contained in pure water -- the conduit -- after going via the device of UV irradiation in inside, it led to the anode plate room. When electrolyzed by doing 50A supply of from the power supply, the ozone capacity generated from the anode plate was 2.6 g/hr. Although electrolyzed on the same conditions for two months, it was changeless to ozone capacity.

(Example 1 of a comparison) It electrolyzed on the same conditions as an example 1 except having not made the pure water supplied to an anode plate room go via the device of UV irradiation.

[0045] The ozone capacity which generated the ozone capacity generated from the anode plate compared with the example 1 in 1 g/hr decreased to 1/3. Although electrolyzed on the same conditions for two months like the example 1, ozone capacity decreased with 0.5 g/hr.

(Example 2) the pure water supplied to an anode plate room using the super-ultrapure water with which porous anode plate material and cathode material were arranged on the both sides, respectively, and 50ppb content of the residual hydrogen peroxide was carried out at pure water -- the conduit -- after going via the device of UV irradiation in inside, it led to the anode plate room. When electrolyzed by doing 50A supply of from the power supply, the ozone capacity generated from the anode plate was 2.6 g/hr. Although electrolyzed on the same conditions for two months, it was changeless to ozone capacity.

(Example 2 of a comparison) It electrolyzed on the same conditions as an example 2 except having not made the pure water supplied to an anode plate room go via the device in which ozone gas contacts.

[0046] The ozone capacity which generated the ozone capacity generated from the anode plate compared with the example 2 in 2.2 g/hr did not change so much. However, when it electrolyzed on the same conditions for two months like the example 2, ozone capacity decreased to 1.4g/hr.

(Example 3) the pure water supplied to an anode plate room using the super-ultrapure water with which porous anode plate material and cathode material were arranged on the both sides, respectively, and 50ppb content of the residual hydrogen peroxide was carried out at pure water -- the conduit -- after going via the device in which the ozone gas of 0.3g/hr contacts inside through a PTFE film, it led to the anode plate room. When electrolyzed by doing 50A supply of from the power supply, the ozone capacity generated from the anode plate was 2.6 g/hr.

Although electrolyzed on the same conditions for two months, it was changeless to ozone capacity.

(Example 4) the pure water supplied to an anode plate room using the super-ultrapure water with which porous anode plate material and cathode material were arranged on the both sides, respectively, and 50ppb content of the residual hydrogen peroxide was carried out at pure water -- the conduit -- reduction resin was set to inside and it led to it at the anode plate room. When electrolyzed by doing 50A supply of from the power supply, the ozone capacity generated from the anode plate was 2.6 g/hr. Although electrolyzed on the same conditions for two months, it was changeless to ozone capacity.

[0047]

[Effect of the Invention] said -- it carried out -- as -- this invention -- an anode plate side -- ozone gas and oxygen gas -- moreover, hydrogen gas can be manufactured from a cathode side and the ozone gas which had an always stable ozone level on this occasion can be supplied.

[0048] Moreover, high-concentration ozone gas concentration can always generate.

[0049] Furthermore, it became possible to obtain a compact electrolysis gas generator by low cost.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] An electrolysis generation-of-gas method characterized by to supply said pure water after removing a hydrogen peroxide which remains from pure water supplied to an anode plate side in an electrolysis generation-of-gas method of manufacturing ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and manufacturing hydrogen gas from a cathode side again by making both sides of ion exchange membrane carrying out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing this ion exchange membrane into them as a solid electrolyte.

[Claim 2] Removal of said hydrogen peroxide is the electrolysis generation-of-gas method according to claim 1 characterized by carrying out by contacting ozone gas.

[Claim 3] An electrolysis generation-of-gas method according to claim 1 or 2 characterized by thing which irradiate ultraviolet rays to removal of said hydrogen peroxide at said pure water, and which resin of a twist and/or reducibility performs especially.

[Claim 4] The electrolysis gas generator characterized by to have the structure which supplies said pure water after removing a hydrogen peroxide which remains from pure water supplied to an anode plate side in an electrolysis gas generator which manufactures ozone gas and oxygen gas from an anode plate side, and manufactures hydrogen gas from a cathode side again by making both sides of ion exchange membrane carry out adhesion arrangement of porous anode plate material and cathode material, respectively, and electrolyzing this ion exchange membrane into them as a solid electrolyte.

[Claim 5] Removal of said hydrogen peroxide is an electrolysis gas generator according to claim 4 characterized by carrying out by contacting ozone gas.

[Claim 6] An electrolysis gas generator according to claim 4 or 5 characterized by attaining to said pure water by irradiating ultraviolet rays, and performing removal of said hydrogen peroxide with resin of/or reducibility.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES,\***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is the conceptual diagram of a common electrolysis gas generator.

[Drawing 2] It is the conceptual diagram which went via the hydrogen-peroxide removal device in the pure water supplied to an anode plate side with the electrolysis gas generator concerning the gestalt of implementation of this invention.

**[Description of Notations]**

- 1 Generating Section of Ozone Gas and Hydrogen Gas
- 2 Power Supply
- 3 Pure Water
- 4 Ozone Gas Separation Section
- 5 Hydrogen Gas Separation Section
- 6 Hydrogen-Peroxide Measuring Device
- 7 Hydrogen-Peroxide Measuring Device for Alarms
- 8 Hydrogen-Peroxide Removal Device
- 9 Ozone Gas -- Conduit
- 10 Hydrogen Gas -- Conduit

---

**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

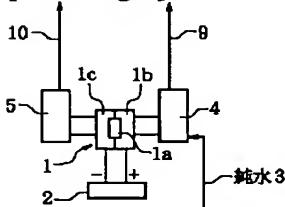
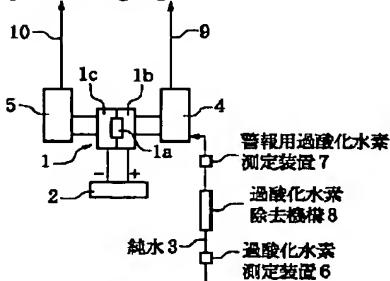
Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]**

---

[Translation done.]

---

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-166279

(P2002-166279A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl'

C 02 F 1/46  
B 01 D 53/22  
C 02 P 1/32  
1/70  
1/78

識別記号

F I

C 02 F 1/46  
B 01 D 53/22  
C 02 F 1/32  
1/70  
1/78

7-73-1\*(参考)

Z 4 D 0 0 6  
4 D 0 3 7  
4 D 0 5 0  
Z 4 D 0 6 1  
4 K 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-366340 (P2000-366340)

(71) 出願人 598066215

株式会社コアテクノロジー  
福島県いわき市中央台鹿島1丁目49番地の  
6号

(22) 出願日

平成12年12月1日 (2000.12.1)

(72) 発明者 横本 翔

福島県いわき市中央台鹿島1丁目49番地の  
6

(74) 代理人 100081709

弁理士 鮎若 俊雄

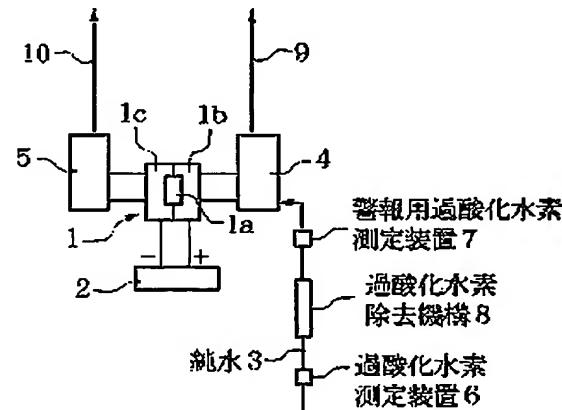
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置

## (57) 【要約】

【課題】 発生するオゾンガス濃度が常に安定で、且つ高濃度を維持することが可能である。

【解決手段】 オゾンガス水素ガスの発生部1に供給される純水3に過酸化水素除去機構8を介して供給することで、生成されるオゾンガスが高濃度で常に安定になった。



(2) 特開2002-166279

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において。

陽極側に供給する純水から残留している過酸化水素を除去した上で、前記純水を供給することを特徴とする電解ガス発生方法。

【請求項2】前記過酸化水素の除去は、オゾンガスと接触することにより行なうことを特徴とする請求項1に記載の電解ガス発生方法。

【請求項3】前記過酸化水素の除去を、前記純水に紫外線を照射することにより及び／又は還元性の樹脂により行なうことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電解ガス発生方法。

【請求項4】イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において。

陽極側に供給する純水から残留している過酸化水素を除去した上で、前記純水を供給する構造を有することを特徴とする電解ガス発生装置。

【請求項5】前記過酸化水素の除去は、オゾンガスと接触することにより行なうことを特徴とする請求項4に記載の電解ガス発生装置。

【請求項6】前記過酸化水素の除去を、前記純水に紫外線を照射することにより及び／又は還元性の樹脂により行なうことを特徴とする請求項4または請求項5に記載の電解ガス発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電気分解することによりオゾンガスを生成する電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置に関し、より詳細には、オゾン発生をより安定にし、又、高濃度のオゾンガスを生成する電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】水を電解することによりオゾンガスを生成する工夫は古く、100年以上昔より行なわれている。古くは、高電気陰極度の陰イオンを含む液を電解してオゾンを生成する溶液電解法であったが、近年の高分子固体電解質の発達に連れ、高分子固体電解質を用いた水電解によるオゾン発生装置が製造され、市販されるようになった。

【0003】バーフルオロカーボンスルファン酸系陽イオン交換膜を固体電解質とし、その両側に陽極、陰極を密着させたいわゆるゼロギャップ方式の水電解は、構造が簡単で取り扱いが容易であり、腐食性もオゾンガス以

2

外は無いため、近年の水電解法オゾン発生の殆どを占めるようになった。

【0004】オゾンガス濃度は20%前後で、その他は飽和水蒸気を含んだ酸素ガスであり、殆ど不純物を含まないオゾン、酸素の混合ガスである。

【0005】従って、殺菌の分野や最近では半導体の洗浄の分野にもオゾンの利用が広まっている。酸素を原料とし、高周波高電圧をかけることによってオゾンを生成する無床放電法に比べ、消費電力が多少大きくなる欠点はあるが、オゾンガス濃度が高いため超純水への溶解度が高く、高純度で高濃度のオゾンを簡単に製造できる利点があった。

【0006】しかしながら半導体の密度が高くなればなるほど微細化が要求され、洗浄の正確さが近年特に要求されてきた。

【0007】又、超純水の水質も微細化と共に向上し、メタルや有機物を全く含まない超純水が生成され、使用されるようになってきた。

【0008】電解によるオゾン発生では、今まで原料である純水の水質が変化することによりオゾンガス発生に影響を及ぼし、電解圧が変化したり、オゾンガス濃度が変動してきた。

【0009】特に、オゾンガス濃度の変動は洗浄の不安定性をきたし、洗浄不良の原因となるため、オゾンガス濃度の安定は強く要請されている。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、前述の従来の技術の問題点を解消し、長期間にわたり連続的で、又常に安定な高濃度オゾンを得るために電解ガス発生方法及び電解ガス発生装置を提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】この発明の電解ガス発生方法は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生方法において、陽極側に供給する純水から残留している過酸化水素を除去した上で、前記純水を供給することを特徴としている。

【0012】この発明の電解ガス発生装置は、イオン交換膜の両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させ、このイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、陽極側に供給する純水から残留している過酸化水素を除去した上で、前記純水を供給することを特徴としている。

【0013】以下、この発明を詳細に説明する。

【0014】例えば、その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させイオン交換膜を固

特開2002-166279

(3)

3

体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置にメタルや有機物を全く含まない】

8. 2.5MΩ超純水を供給して電解すると、オゾンガスの発生効率は10%しか生成されなかった。

【0015】この発明は、その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を密着配置させイオン交換膜を固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生装置において、陽極側に供給する純水に残留している過酸化水素を除去した上で、前記純水を供給する構造を有することにより、発生オゾンガス濃度の変動を抑え、安定したオゾン発生が可能となった。

【0016】次に、この発明に係わる電解ガス発生装置に関する詳細の条件について説明する。

【0017】陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する電解ガス発生では、陽極側において原料の水と生成ガスを分離する気液ガス分離が必要であるが、この気液ガス分離中の水のオゾン濃度により、オゾンガス濃度が決定される。この水の元は供給された純水であり、この純水中の、メタルや、不純物によってオゾンガス濃度が左右されると言っても過言ではなかった。

【0018】ここで純水とは、通常の水道水の比抵抗が1/100~1/200MΩであるのに対し、その中のメタルコンタミネーションを除去することで1MΩ以上の純度にしたものをいう。

【0019】電解ガス発生装置では、設置現場での純水を原料の純水として使用する。この純水はオゾン発のために生成されるのではなく、洗浄のために生成されているため、その仕様は、洗浄を満足するための仕様となっている。

【0020】メタルや有機物をさほど除去する必要の無い洗浄に於いては、純水の水質は余りよくない。特にそのような場合には、有機物に対しては全く処理が行なわれていないのが一般的である。

【0021】そのような純水が、陽極側に供給された場合には、純水中的有機物によってオゾンが消費されオゾンガス濃度が上昇しない。

【0022】又一方、特に最近の半導体製造のように、半導体の微細化が進み、純水の水質もそれに合わせて向上し、メタルや有機物を全く含まない超純水が生成され、使用されるようになってきている。

【0023】このような超純水の場合には、一般的に有機物を全く無くしてしまうための方法として、大層の純水を処理し循環して、そこから少量の超純水を使用するシステムが取られることが多い。

【0024】このような処理には、一般的にUV殺菌が使用されており、超純水は必然的に何回もUV殺菌処理されることとなる。UV殺菌処理されることにより、超

4

純水中に過酸化水素が残留されることになる。

【0025】そのような超純水が、陽極側に供給された場合には、超純水中の残留過酸化水素によってオゾンが消費されオゾンガス濃度が上昇しないことになる。

【0026】このように、今までの電解オゾン発生では、純水中のメタルコンタミネーション以外の成分によって、電解におけるオゾン発生は微妙に影響を受けることになる。

【0027】この発明では、簡単に、安定的で、しかもより高濃度のオゾンガスを生成するための方法として、陽極側に供給される純水に含まれる残留過酸化水素を除去する機構を備え、この過酸化水素を除去した上で陽極側に供給する。

【0028】過酸化水素を含有した純水では、ごく微量の残留過酸化水素でも、その触媒作用によってオゾン濃度が低下する。それは過酸化水素とオゾンとの反応(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>=H<sub>2</sub>O+2O<sub>2</sub>)が非常に遅いこと、又、過酸化水素がオゾンに比べて非常に少ないときにはオゾンの自然分解の触媒として作用するためである。従って、純水中の残留過酸化水素を完全に除去したうえで、陽極側に供給されることで、陽極で生成したオゾンを純水中の過酸化水素で消費してしまうことが無い。

【0029】陽極側に供給される純水から過酸化水素を除去する方法はいくつもあるが、その一つの方法として、供給前にオゾンガスと接触させることができる。接触するオゾンガスは、発生させたオゾンガスでいいが、経済的に考えて、一度使用され、処理される前のオゾンガス、いわゆる排オゾンガスを使用することが望ましい。又、そのオゾンガス量は、過酸化水素を酸化する量以上であることは言うまでも無いが、過酸化水素の触媒作用でオゾンが分解するので、計算値の10倍以上の量を供給し、十分な接触時間を保持することが望ましい。

【0030】更に、陽極側に供給される純水と供給前に接触するオゾンガスとの接触方法にはいろいろな方法があるが、一般的には、イジェクターやスタティックミキサーで純水流中にオゾンガスを混合する方法、散気板からオゾンガスを散気して純水中にオゾンガスを溶け込ませる方法、膜により一方に純水を、他方にオゾンガスを導入して膜を介してオゾンガスを純水に溶け込ませる方法等が考えられる。

【0031】膜による接触方法は、膜を介することによりオゾンガス中に混在するコンタミネーションが供給純水を汚染することがないので一番望ましい。

【0032】又、同時に、陽極側に供給される純水と供給前に接触するオゾンガス量と接触時間は、過酸化水素量を測定して、算出した上で自動的にオゾンガス量と接触時間を決めて良い。

【0033】その他、前記残留過酸化水素の除去方法にはいろいろな方法がある。一般的には、紫外線を純水に照射する方法や、純水を還元樹脂に通して樹脂で過酸化

(4) 特開2002-166279

5

水素を除去する方法等が考えられ、又、これらを複合して使用することもできる。

【0034】又、同様に、陽極側に供給される純水に照射する紫外線の照射量は、純水中の過酸化水素量を測定して、算出した上で自動的に紫外線の照射量を決めてても良い。

【0035】更に、純水中の残留過酸化水素を処理した後で、陽極側に供給される純水中の過酸化水素量を定期測定して、警報を発信したりガス発生を制御したりしても良い。

【0036】これは、少量の残留過酸化水素でも時間と共にガス発生部の陽極側に蓄積され、濃縮して過酸化水素濃度が高くなり、高くなった過酸化水素によって内部のオゾン水濃度の低下、ひいてはオゾンガス濃度の減少をもたらすことがあるためである。従って陽極側に供給される純水には過酸化水素は全く含まれないようになることが望ましい。

【0037】更に、このような電解により生成するオゾンガス1gに対して供給使用される純水の量は約50ccとごく微量なので、純水中の過酸化水素を除去する機構も小さいスペースで良い。

【0038】

【発明の実施の形態】次に、添付図面に基づいて、この発明に係わる実施の形態の一例を示す。

【0039】図1は、一般的な電解ガス発生装置の概念図であり、図2は、この発明の実施の形態に係わる電解ガス発生装置で供給純水に残留過酸化水素を除去する機構が組み込まれた概念図である。

【0040】図1において、電解ガス発生装置のオゾンガス、水素ガスの発生部1には、イオン交換膜1aが備えられ、このイオン交換膜1aの両側にそれぞれ多孔質の陽極物質1b、及び、陰極物質1cを密着配置させ、このイオン交換膜1aを固体電解質として電解することにより、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造する。

【0041】オゾンガス、水素ガスの発生部1には、純水3が供給される。また、発生部1には電源2が接続されており、電源2からの電流によってガスが生成する。

【0042】発生したオゾン及び水素ガスは、各々ガス分離部4、5により分離されオゾンガス導管9と水素ガス導管10に各自導かれる。

【0043】図2において、電解ガス発生装置のオゾンガス、水素ガスの発生部1には純水3が過酸化水素除去機構8を経由して供給される。また、オゾンガス、水素ガスの発生部1には、電源2が接続されており、電源2からの電流によってガスが生成する。

【0044】純水3の供給経路に設置されている過酸化水素測定装置6は過酸化水素除去機構8の上流側に設置されており、過酸化水素除去機構8の下流側にも警報用過酸化水素測定装置7が設置されている。発生したオゾン

6

及び水素ガスは、図1同様、各々ガス分離部4、5により分離されオゾンガス導管9と水素ガス導管10に各自導かれる。

【実施例】次に、この発明の実施例を記載するが、この実施例はこの発明を限定するものではない。

(実施例1) その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には残留過酸化水素が1ppm含有された超純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中に紫外線照射の機構を経由した上で陽極室に導いた。電源より50A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は2.6g/hであった。2ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化はなかった。

(比較例1) 陽極室に供給される純水に紫外線照射の機構を経由させなかったこと以外は実施例1と同一条件で電解を行なった。

【0045】陽極より生成したオゾンガス量は1g/hにて実施例1に比べて発生したオゾンガス量は3分の1に減少した。実施例1と同様に2ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量は0.5g/hと減少した。

(実施例2) その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には残留過酸化水素が50ppm含有された超純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中に紫外線照射の機構を経由した上で陽極室に導いた。電源より50A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は2.6g/hであった。2ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化は無かった。

(比較例2) 陽極室に供給される純水にオゾンガスが接触する機構を経由させなかったこと以外は実施例2と同一条件で電解を行なった。

【0046】陽極より生成したオゾンガス量は2.2g/hにて実施例2に比べて発生したオゾンガス量はさほど変わらなかった。しかしながら実施例2と同様に2ヶ月同一条件にて電解を行なったところオゾンガス量は1.4g/hに減少した。

(実施例3) その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には残留過酸化水素が50ppm含有された超純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中にPTFE膜を介して0.3g/hのオゾンガスが接触する機構を経由した上で陽極室に導いた。電源より50A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は2.6g/hであった。2ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化は無かった。

(実施例4) その両側にそれぞれ多孔質の陽極物質、及び、陰極物質を配置させ、純水には残留過酸化水素が50ppm含有された超純水を用い、陽極室に供給される純水には、その導管中に還元樹脂において陽極室に導

(5)

特開2002-166279

8

いた。電源より50A供給して電解を行なったところ、陽極より発生したオゾンガス量は2.6g/hrであった。2ヶ月同一条件にて電解を行なったがオゾンガス量に変化は無かった。

## 【0047】

【発明の効果】前記したように、この発明では、陽極側よりオゾンガスと酸素ガスを、又、陰極側より水素ガスを製造し、この際に常に安定なオゾン濃度をもったオゾンガスを供給することができる。

【0048】又、高濃度のオゾンガス濃度が常に生成で 19 きる。

【0049】更には、低成本でコンパクトな電解ガス発生装置を得ることが可能となった。

## 【図面の簡単な説明】

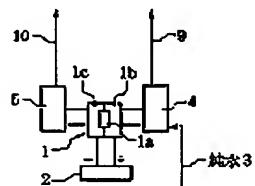
【図1】一般的な電解ガス発生装置の概念図である。 \*

\* 【図2】この発明の実施の形態に係わる電解ガス発生装置で陽極側に供給する純水に過酸化水素除去機構を経由した概念図である。

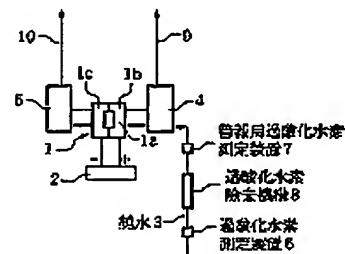
## 【符号の説明】

- 1 オゾンガス、水蒸ガスの発生部
- 2 電源
- 3 純水
- 4 オゾンガス分離部
- 5 水素ガス分離部
- 6 過酸化水素測定装置
- 7 警報用過酸化水素測定装置
- 8 過酸化水素除去機構
- 9 オゾンガス導管
- 10 水蒸ガス導管

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
C 25 B 1/13

識別記号

F I  
C 25 B 1/00

マーク(参考)  
F

F ターム(参考) 4D006 GA41 KA01 KB01 KB04 KB30  
PB52 PB70 PC80  
4D037 AA01 AB11 BA18 CA03 CA04  
4D050 AA01 AB33 BA20 BB02 CA09  
CA10  
4D051 DA01 DB09 EA02 EB01 EB04  
EB13 EB17 EB19 EB35  
4K021 AA01 AA09 BC01 CA08 DB31  
EA06

>Title: **JP2002166279A2: METHOD AND DEVICE FOR GENERATING GAS BY ELECTROLYSIS**

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection

Inventor: SAWAMOTO ISAO;

Assignee: CORE TECHNOLOGY:KK  
News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / Filed: 2002-06-11 / 2000-12-01

Application Number: JP2000000366840

IPC Code: C02F 1/46; B01D 53/22; C02F 1/32; C02F 1/70; C02F 1/78;  
C25B 1/13;

Priority Number: 2000-12-01 JP2000000366840

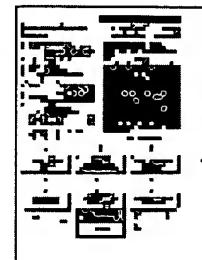
Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to always obtain generating ozone gas at a stable concentration and keep it at a high concentration.

SOLUTION: The ozone gas obtained by feeding pure water 3 to an ozone- and-hydrogen-gas generating part 1 through a hydrogen peroxide-removing mechanism 8 is always stable at a high concentration.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

Family: None

Other Abstract Info: CHEMABS 137(02)022032M DERABS C2002-677107



[View Image](#)

1 page